

## ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТОКОВЫХ КОЛЛЕКТОРОВ ИЗ ТИТАНА ОСАЖДЕНИЕМ ХРОМА ИЗ ПЛАЗМЫ ГАЗОВОГО И ВАКУУМНОГО РАЗРЯДОВ

В.В. Поплавский<sup>1)</sup>, А.В. Дорожко<sup>1)</sup>, В.Г. Матыс<sup>1)</sup>, И.П. Смягликов<sup>2)</sup>, С.О. Селифанов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный технологический университет  
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006, Беларусь, [vasily.poplav@tut.by](mailto:vasily.poplav@tut.by)

<sup>2)</sup>Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,  
ул. Купревича, 10, Минск, 220141, Беларусь, [ips.imaf@gmail.com](mailto:ips.imaf@gmail.com)

Исследована возможность получения защитных слоев на поверхности токовых коллекторов топливных элементов с применением вакуумного осаждения хрома. В топливных элементах прямого окисления метанола и этанола в качестве электролита используется ионообменная мембрана Nafion, которая представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий сульфогруппы. В условиях работы топливного элемента поверхности токовых коллекторов, контактирующие с мембранно-электродным блоком, подвергаются электрохимической коррозии вследствие агрессивности среды, содержащей анионы  $\text{SO}_4^-$  и  $\text{F}^-$ . Хромсодержащие слои на образцах титана и токовых коллекторах, изготовленных из него, сформированы двумя методами осаждения: ионно-плазменным и ионно-ассистируемым. Ионно-плазменное формирование покрытий проведено осаждением из катодно-дуговой эрозионной плазмы, генерируемой дуговым источником с катодом из хрома, в среде реакционно-способных газов. Формирование поверхностных слоев с применением технологии ионно-ассистируемого осаждения осуществлялось осаждением хрома, а также хрома и олова из плазмы вакуумного электродугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ускоренные ( $U = 10 \text{ кВ}$ ) ионы осаждаемого металла. Исследованы микроструктура, состав и коррозионные свойства формируемых слоев.

### Введение

Вакуумно-плазменные методы осаждения металлов обеспечивают возможность формирования на поверхности функциональных материалов покрытий, обладающих высокой адгезионной прочностью и набором требуемых механических либо физико-химических свойств, и находят разнообразные применения. Представляется целесообразным формирование как каталитически активных [1], так и коррозионно-устойчивых защитных слоев на поверхности электродов электрохимических устройств альтернативной энергетики, в частности топливных элементов – перспективных источников тока, в которых химическая энергия, получаемая при окислении топлива, превращается непосредственно в электроэнергию.

Перспективными являются низкотемпературные топливные элементы с полимерным мембранным электролитом, принцип действия которых основан на электрохимическом окислении водорода, метанола и этанола. Применение органических топлив вместо водорода позволяет снять проблему получения, очистки, хранения и распределения водорода, упростить систему подачи топлива. Основными компонентами низкотемпературного топливного элемента являются [2] токовые коллекторы – электроды с каналами для подачи топлива в анодное пространство и окислителя в катодное и мембранно-электродный блок, состоящий из полимерного мембранного электролита и контактирующих с ним каталитических и диффузионных слоев. Через диффузионные слои из углеродных материалов с развитой поверхностью осуществляются подвод к мембранному электролиту топлива и окислителя, а также отвод продуктов электрохимической реакции. В качестве электролита взята мембрана Nafion® N 115, материал которой представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий функциональные сульфогруппы, способные обеспечивать катионную проводимость [3].

В условиях работы топливного элемента рабочие поверхности токовых коллекторов, контактирующие с мембранно-электродным блоком, подвержены электрохимической коррозии вследствие достаточно высокой агрессивности среды, содержащей анионы  $\text{SO}_4^-$  и  $\text{F}^-$ .

Целью настоящей работы явилось исследование возможности получения защитных слоев на поверхности токовых коллекторов из титана с применением вакуумно-плазменного осаждения хрома.

### Методика и объекты исследования

Хромсодержащие слои на образцах титана BT1-0 и токовых коллекторах, изготовленных из него, получены двумя методами вакуумного осаждения – ионно-плазменным и ионно-ассистируемым.

Формирование поверхностных слоев с применением технологии ионно-ассистируемого осаждения (IBAD – ion-beam assisted deposition) осуществлялось осаждением хрома, а также хрома и олова из плазмы вакуумного электродугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ускоренные ионы осаждаемого металла. Предварительная подготовка подложек включала химическое травление в смеси фтористоводородной кислоты с массовой долей  $\text{HF}$  40% и азотной кислоты с концентрацией 56% при объемном соотношении указанных растворов  $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 3:1$ .

Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными ионами того же металла осуществлялось на экспериментальной установке из нейтральной фракции пара и ионизированной фракции плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника, соответственно, при давлении в рабочей камере  $\sim 10^{-2} \text{ Па}$ . Частота следования импульсов разряда составляла 50 Гц. Ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 10 кВ. В качестве

ве источника ускоряющего напряжения использован высоковольтный блок питания SH-0105/–20 kV.

Ионно-плазменное формирование покрытий проводилось с применением установки УРМЗ.279.070 осаждением из катодно-дуговой эрозионной плазмы, генерируемой дуговым источником с катодом из хрома, в среде азота – для получения покрытий из нитрида хрома и углекислого газа – для получения покрытий из оксикарида хрома. Подложки подвергались химическому травлению в смеси фтористоводородной кислоты с массовой долей HF 40% и азотной кислоты с концентрацией 56% при объемном соотношении указанных растворов HF : HNO<sub>3</sub> = 3 : 1. Последующая очистка подложек проводилась в ультразвуковой ванне в растворе технического моющего средства Деталан 20А, в деионизованной воде и в изопропиловом спирте при мощности ультразвуковых излучателей 180 Вт. После загрузки подложки рабочая камера установки вакуумировалась до давления  $5 \cdot 10^{-3}$  Па. Затем поверхность подложек подвергалась очистке ионами аргона при давлении  $\sim 2 \cdot 10^{-1}$  Па и подаче на них отрицательного потенциала смещения  $\sim 1000$  В. После ионной обработки на подложки наносился подслои хрома при силе тока дуги 75 А и напряжении смещения  $-100$  В. Затем в атмосфере азота либо углекислого газа при заданных значениях давления газа, силы тока дуги и напряжения смещения на подложках формировалось покрытие нитрида либо оксикарида хрома. Толщина покрытий составила  $\sim 2$  мкм.

Микроструктура и состав получаемых слоев анализировались методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа с применением микроскопа LEO 1455 VP и кремний-дрейфового спектрометра AZtec Energy Advanced X-Max80 (Oxford Instruments). Энергия электронов, сканирующих исследуемую поверхность, составляла при этом 20 кэВ.

Испытания покрытий на коррозионную устойчивость проведены электрохимическим методом поляризационных кривых в стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве коррозионной среды использовался раствор 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +  $2 \cdot 10^{-6}$ М HF. Электродом сравнения служил насыщенный хлор-серебряный электрод (Ag/AgCl), противоэлектродом – платиновая проволока. Измерения проводились при температуре 70–80°C с использованием потенциостата IPC Pro MF с программным обеспечением IPC2000. Для поддержания рабочей температуры использовался жидкостный термостат U2. Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Условия коррозионных испытаний (состав раствора и температура) обусловлены целью формирования покрытий и моделируют условия работы токовых коллекторов топливных элементов прямого окисления метанола и этанола с полимерным мембранным электролитом в виде ионообменной мембраны Nafion.

## Результаты эксперимента

Электронно-микроскопические исследования показывают, что микроструктура покрытий, получаемых ионно-плазменным осаждением, зависит от состава и существенно различается для нит-

ридных (рис. 1а) и оксикаридных (рис. 1б) слоев. Морфология слоев, сформированных ионно-ассистируемым осаждением хрома из плазмы вакуумного дугового разряда, воспроизводит микроструктуру самой подложки (рис. 1в). В слоях, полученных ионно-ассистируемым осаждением хрома и олова, преобладают капли осажденного легкоплавкого металла.

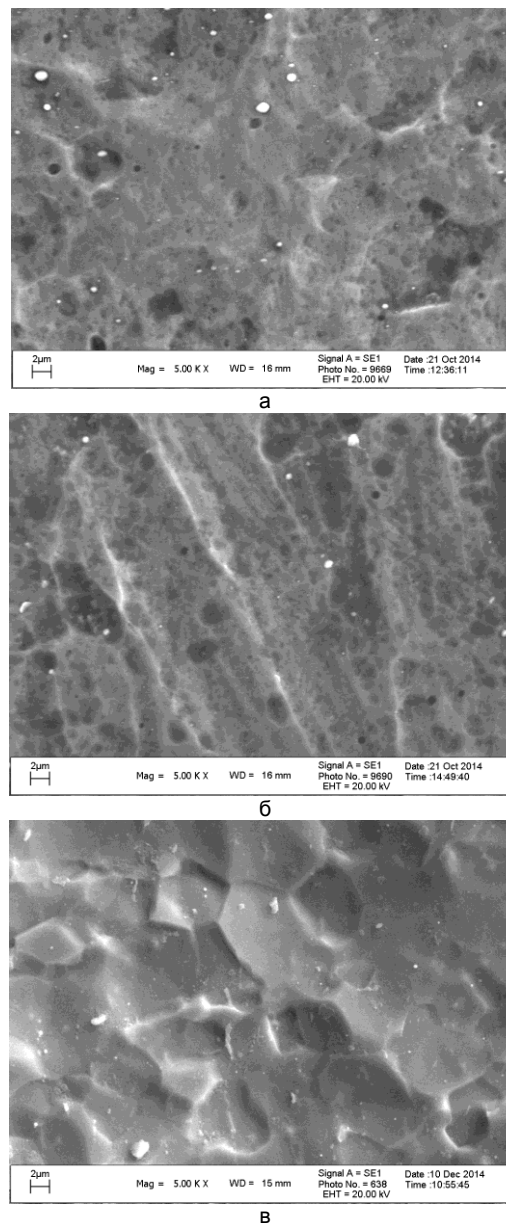


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки слоев, сформированных на титане ионно-плазменным осаждением нитрида хрома (а), оксикарида хрома (б), и ионно-ассистируемым осаждением хрома (в).

Электронно-зондовый микроанализ элементного состава поверхности образцов обнаруживает содержание в анализируемом слое атомов осажденных элементов и титановой подложки, а также примесей кислорода и углерода. Так, в покрытии, полученном ионно-плазменным осаждением оксикарида хрома, содержится примерно 25 мас.% Ti, 35 мас.% Cr, 12 мас.% C, 28 мас.% O.

В слое, сформированном одновременным ионно-ассистированным осаждением хрома и олова, преобладает содержание олова (54 мас.%) и титана (40 мас.%); содержание хрома составляет около 1 мас.%. В слое, полученном ионно-ассистированным осаждением хрома, его содержание также около 1 мас.%; содержание Ti ~64 мас.%, С – ~7 мас.%, О – ~16 мас.%.

Результаты коррозионных испытаний исследуемых материалов представлены в виде поляризационных кривых на рис. 2 и в таблице.

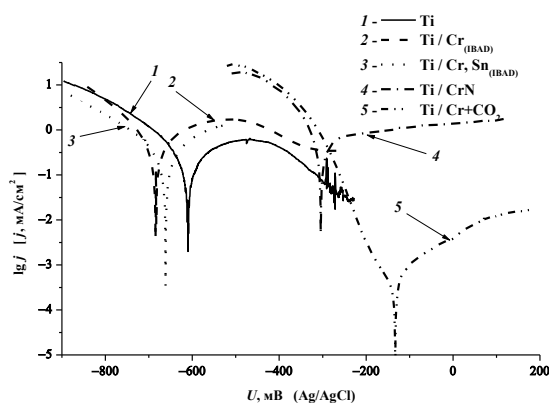


Рис. 2. Поляризационные кривые исследуемых образцов титана в растворе 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2·10<sup>-6</sup>M HF.

Таблица. Значения коррозионных потенциалов и плотности токов коррозии исследуемых материалов в растворе 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2·10<sup>-6</sup>M HF.

Материал	$U_{кор}$ , мВ	$j_{кор}$ , мА/см <sup>2</sup>
Ti	-610	0.470
Ti / CrN	-320	0.350
Ti / Cr+CO <sub>2</sub>	-170	0.001
Ti / Cr <sub>(IBAD)</sub>	-690	0.470
Ti / Cr. Sn <sub>(IBAD)</sub>	-660	0.460

Основной величиной, характеризующей скорость коррозионного процесса и устойчивость материала к электрохимической коррозии, является плотность тока коррозии  $j_{кор}$ . В таблице приведены средние значения плотностей токов коррозии, полученные при обработке результатов трех последова-

тельных циклов поляризационных измерений для каждого образца. Потенциал коррозии  $U_{кор}$  представляет собой некоторый компромиссный потенциал, находящийся между значениями потенциала реакции разряда-ионизации водорода и потенциала реакции разряда-ионизации материала самого электрода и зависит от состава поверхности.

Ионно-ассистированное осаждение металлов (образцы Ti/Cr<sub>(IBAD)</sub> и Ti/Cr.Sn<sub>(IBAD)</sub>) не приводит к повышению коррозионной устойчивости, что может быть обусловлено низким содержанием хрома и малой толщиной получаемых слоев. Значительное (более чем на два порядка) снижение плотности тока коррозии имеет место для титана с покрытием, сформированным ионно-плазменным осаждением оксида хрома.

### Заключение

Полученные результаты позволяют сделать вывод об эффективности применения вакуумно-плазменных методов осаждения покрытий для повышения коррозионной устойчивости изделий из титана при их эксплуатации в сильно агрессивной фторсодержащей среде при температуре 70–80°C, и, в частности, токовых коллекторов топливных элементов с полимерным мембранным электролитом.

Ионно-ассистированное осаждение металлов из плазмы вакуумного дугового разряда обеспечивает формирование наноразмерных многокомпонентных слоев [1] и отличается одностадийностью. Осаждение из плазмы газового разряда позволяет получать покрытия толщиной в несколько микрон, что должно положительно сказываться на ресурсе при эксплуатации токовых коллекторов с такими покрытиями.

### Список литературы

1. Poplavsky V.V., Mishchenko T.S., Matys V.G. // Technical Physics. 2010. 55. P. 296.
2. Basu S. // Fuel cell systems [Electronic resource]. 2013. Mode of access: <http://web.iitd.ac.in/~sbasu/FC-Descrip.pdf>.
3. DuPont™ Nafion® [Electronic resource]. 2014. Mode of access: [http://www2.dupont.com/FuelCells/en\\_US/products/dfc301.pdf](http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/products/dfc301.pdf).

## FORMATION OF PROTECTIVE LAYERS ON THE TITANIUM CURRENT COLLECTOR SURFACES BY THE USE OF CHROMIUM DEPOSITION FROM GAS AND VACUUM DISCHARGE PLASMAS

V. Poplavsky<sup>1</sup>, A. Dorozhko<sup>1</sup>, V. Matys<sup>1</sup>, I. Smyaglikov<sup>2</sup>, S. Selifanov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, Minsk, 220006, Belarus. [vasily.poplav@tut.by](mailto:vasily.poplav@tut.by)

<sup>2</sup> Physical-Technical Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kuprevich St., 10, Minsk, 220141, Belarus. [ips.imaf@gmail.com](mailto:ips.imaf@gmail.com)

The present work investigates the availability of obtaining protective layers on the surface of titanium current collectors of fuel cells (DMFC and DEFC) using the technique of vacuum deposition of chromium. In the fuel cells proton exchange Nafion membrane electrolyte is applied. Nafion represents fluorocarbon polymer, which contains sulfonic acid groups. In the fuel cell operating conditions working surfaces of current collectors contacting with membrane electrode assembly are subject to electrochemical corrosion as a result of corrosion activity of the medium containing SO<sub>4</sub><sup>-</sup> and F<sup>-</sup> anions. Chromium containing coatings onto titanium samples and titanium current collectors have been obtained by two methods, that is by ion-plasma sprayed and ion-beam assisted deposition (IBAD) from vacuum arc discharge plasma. Ion plasma deposition coating formation was carried out by arc erosion of the cathode plasma generated with a cathode arc source of chromium in an environment of reactive gas: nitrogen – to obtain a coating of chromium nitride, and carbon-oxygen-containing gas – for producing coatings of chromium oxycarbide. IBAD formation of surface layers was carried out by precipitation of chromium as well as chromium and tin alternately from vacuum arc discharge plasma. The deposition was performed in the mode using accelerated ions at the voltage of 10 kV of the deposited metal as assistance to the deposition process. Composition and stability of the obtained layers to galvanic corrosion has investigated.